

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—162548

⑪ Int. Cl.³
G 03 C 7/38

識別記号

庁内整理番号
7265—2H

⑬ 公開 昭和59年(1984)9月13日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 28 頁)

⑭ マゼンタ色画像形成方法

⑮ 特 願 昭58—23434

⑯ 出 願 昭58(1983)2月15日

⑰ 発 明 者 佐藤忠久

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑱ 発 明 者 川岸俊雄

⑲ 発 明 者 古舘信生

南足柄市中沼210番地富士写真
フィルム株式会社内

⑳ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社

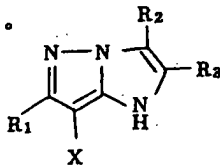
南足柄市中沼210番地

明細書の浄書(内容に変更なし)

1. 発明の名称 マゼンタ色画像形成方法

2. 特許請求の範囲

(I) 下記一般式で示されるカプラーの存在下で、ハロゲン化銀感光材料を芳香族一級アミンを含む現像液で現像することを特徴とするマゼンタ色画像形成方法。



但し、式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は水素原子または置換基を表わし、 X は水素原子またはカップリング離脱基を表わす。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ハロゲン化銀によつて酸化された芳香族一級アミンの酸化生成物とカップリング反応して新規なマゼンタ色画像を形成する画像形成法に関する。さらに詳しくは新規なマゼンタカプラーであるイミダゾ〔1,2-b〕ピラゾールを使用する画像形成法に関する。

露光されたハロゲン化銀を酸化剤として、酸化された芳香族一級アミン系カラー現像主薬とカプラーが反応して、インドフェノール、インドアニリン、インダミン、アゾメチン、フェノキサジン、フェナジン及びそれに類する色素ができ、色画像が形成されることは良く知られている。

これらのうち、マゼンタ色画像を形成するためにはメーピラゾロン、シアノアセトフェノン、インダゾロン、ピラゾロベンズイミダゾール、ピラゾロトリアゾール系カプラーが使われる。

従来、マゼンタ色画像形成カプラーとして広く実用に供され、研究が進められていたのはほとんどメーピラゾロン類であつた。メーピラゾロン系カプラーから形成される色素は熱、光に対する堅牢性に優れているが、430nm付近に黄色成分を有する不要吸収が存在していて色にどりの原因となつている事が知られていた。

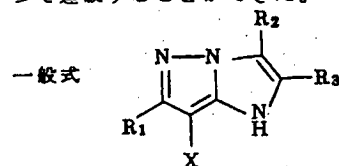
この黄色成分を減少させるマゼンタ色画像形成骨核として英国特許1047,612号に記載されるピラゾロベンズイミダゾール骨核、米国特許

3770, 447号に記載されるインダゾロン骨核、また米国特許3,725,067号に記載されるピラゾロトリアゾール骨核が提案されている。

しかしながらこれらの特許に記載されているマゼンタカプラーは、ゼラチンのような親水性保護コロイド中に分散されたかたちで、ハロゲン化銀乳剤に混合するとき、不満足の色画像しか与えなかつたり、高沸点有機溶媒への溶解性が低かつたり、合成的に困難であつたり、普通の現像液では比較的ひくいカップリング活性しか有さなかつたりして未だ不満足のものである。

本発明の発明者は、5-ピラゾロン系カプラーの色相上最大の欠点である430nm付近の副吸収を示さない新しいタイプのマゼンタ色画像カプラーを種々探索した結果、短波長側に副吸収を示めさなく、色像の堅牢性の高く、合成的にも容易な一連のカプラー群に到達した。したがって本発明の目的は、色再現上優れ、発色速度、最大発色濃度に優れ、合成的にも優れ、カップリング活性位に離脱基を導入することによつて、いわゆる2

当量化でき、使用銀量も削減できる新規なマゼンタ色画像形成カプラーを提供し、これらのカプラーを使用したマゼンタ色画像形成法を提供することにある。前記の目的は下記一般式で表わされるカプラーとして新規なイミダジ[1,2-b]ピラゾール型化合物を現像主薬の酸化生成物とカップリングし、マゼンタ色画像を形成することによつて達成することができた。



但し、式中、 R_1 , R_2 , R_3 は水素原子または置換基を表わし、 X は水素原子またはカップリング離脱基を表わす。

好ましくは、 R_1 , R_2 , R_3 は各々水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アル

コキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、またはアルコキシカルボニル基を表わし、 X は水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、または酸素原子、窒素原子、イオウ原子、炭素原子で連結する基でカップリング離脱する基を表わす。また R_2 , R_3 が互いに連結して芳香環以外の5員、6員または7員の環を形成してもよい。さらにまた R_1 , R_3 はハロゲン原子でもよい。

さらに詳しくは、 R_1 , R_2 , R_3 は各々水素原子アルキル基(炭素数1~32の直鎖、分岐鎖アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、で、これらは酸素原子、窒素原子、イオウ原

子、カルボニル基で連続する置換基、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基、カルボキシ基、シアノ基、またはハロゲン原子で置換していてもよく、例えば、メチル基、プロピル基、1-ブチル基、トリフルオロメチル基、トリデシル基、2-メタンスルホニルエチル基、3-(3-ペンタデシルフェノキシ)プロピル基、3-{4-(2-[4-(4-ヒドロキシブエニル)スルホニル]フェノキシ)ドデカンアミド}フェニル}プロピル基、2-エトキシトリデシル基、トリフルオロメチル基、シクロペンチル基、3-(2,4-ジ-1-アミルフェノキシ)プロピル基、等)アリール基(例えば、フェニル基、4-1-ブチルフェニル基、2,4-ジ-1-アミルフェニル基、4-テトラデカンアミドフェニル基、等)、ヘテロ環基(例えば、2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、等)、シアノ基、アルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-ドデシルエトキシ基、等)、アリールオキシ基(例えば、

フェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、等)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド基、等)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド基、ベンズアミド基、テトラデカンアミド基、 α -(2,4-ジ-tert-アミルフェノキシ)ブチルアミド基、 γ -(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブチルアミド基、 α -(4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホン)フェノキシ)デカンアミド基、等)、アニリノ基(例えばフェニルアミノ基、2-クロロアニリノ基、2-クロロ-5-テトラデカンアミドアニリノ基、2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルアニリノ基、N-アセチルアニリノ基、2-クロロ-5-(α -(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ドデカンアミド)アニリノ基、等)、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド基、メチルウレイド基、N,N-ジブチルウレイド基、等)、スルファモイルアミノ基(例えば、N,N-ジプロピルスルファモイルアミノ基、N-メチル-N-デシルスルファモイルアミノ基、等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、

アミルフェノキシ)プロピル;カルバモイル基、等)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル基、N,N-ジプロピルスルファモイル基、N-(2-ドデシルオキシエチル)スルファモイル基、N-エチル-N-ドデシルスルファモイル基、N,N-ジエチルスルファモイル基、等)、スルホン基(例えば、メタンスルホン基、オクタンスルホン基、ベンゼンスルホン基、トルエンスルホン基、等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、オクタデシルオキシカルボニル基等)

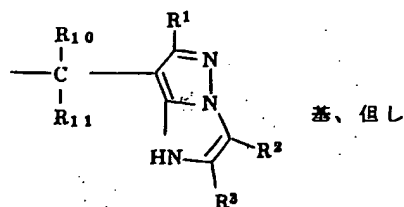
「ヘテロ環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基、等)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、等)カルバモイルオキシ基(例えば、N-メチルカルバモイルオキシ基、N-フェニルカルバモイルオキシ基、等)シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ基、ジブチルメチルシリルオキシ基、等)アリールオキシカル

ボニルチオ基、テトラデシルチオ基、2-フェノキシエチルチオ基、3-フェノキシプロピルチオ基、3-(4-tert-ブチルフェノキシ)プロピルチオ基、等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、2-ブトキシ-5-tert-オクチルフェニルチオ基、3-ペンタデシルフェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基、4-テトラデカンアミドフェニルチオ基、等)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ基、テトラデシルオキシカルボニルアミノ基、等)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基、ヘキサデカンスルホンアミド基、ベンゼンスルホンアミド基、p-トルエンスルホンアミド基、オクタデカンスルホンアミド基、2-メチルオキシ-5-tert-ブチルベンゼンスルホンアミド基、等)、カルバモイル基(例えば、N-エチルカルバモイル基、N,N-ジブチルカルバモイル基、N-(2-ドデシルオキシエチル)カルバモイル基、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル基、N-(3-(2,4-ジ-tert-

ボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、等)、イミド基(例えば、N-スクシニミド基、N-フタルイミド基、3-オクタデセニルスルシニイミド基、等)ヘテロ環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2,4-ジ-フェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ基、2-ピリジルチオ基、等)スルフィニル基(例えば、ドデカンスルフィニル基、3-ペンタデシルフェニルスルフィニル基、3-フェノキシプロピルスルフィニル基、等)ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル基、オクチルオキシホスホニル基、フェニルホスホニル基、等)アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル基、等)アシル基(例えば、アセチル基、3-フェニルプロパノイル基、ベンゾイル基、4-ドデシルオキシベンゾイル基、等)」を要わし、Xは水素原子、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子等)、カルボキシ基、または酸素原子で連結する基(例えば、アセトキシ基、プロパノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、エ

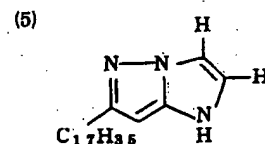
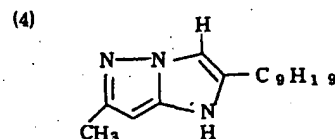
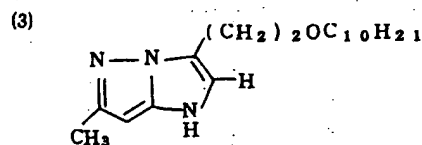
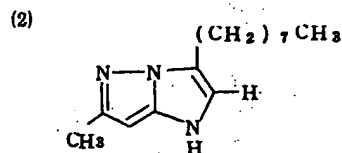
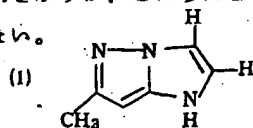
トキシオキザロイルオキシ基、ビルビルオキシ基、
 シンナモイルオキシ基、フエノキシ基、4-シア
 ノフエノキシ基、4-メタンスルホンアミドフ
 エノキシ基、 α -ナフトキシ基、3-ペンタデシ
 ルフエノキシ基、ベンジルオキシカルボニルオキ
 シ基、エトキシ基、2-シアノエトキシ基、ベン
 ジルオキシ基、2-フエネチルオキシ基、2-フ
 エノキシエトキシ基、5-フエニルテトラゾリル
 オキシ基、2-ベンゾチアゾリルオキシ基、等)、
 窒素原子で連結する基(例えば、ベンゼンスルホ
 ンアミド基、N-エチルトルエンスルホンアミド
 基、ペプタフルオロブタンアミド基、2, 3, 4,
 5, 6-ペンタフルオロベンズアミド基、オクタ
 ンスルホンアミド基、p-シアノフエニルウレイ
 ド基、N, N-ジエチルスルファモノイルアミノ
 基、ノ-ビペリジル基、5, 5-ジメチル-2,
 4-ジオキソ-3-オキサゾリジニル基、ノ-ベ
 ンジル-5-エトキシ-3-ヒダントイニル基、
 2N-1, ノ-ジオキソ-3(2H)-オキソ-
 1, 2-ベンゾイソチアゾリル基、2-オキソ-

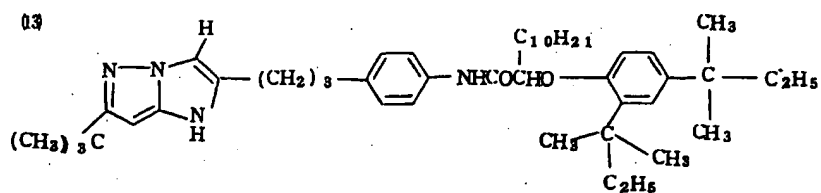
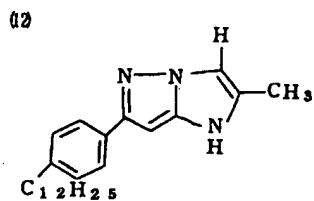
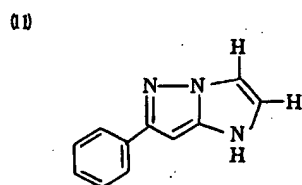
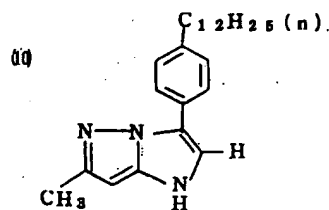
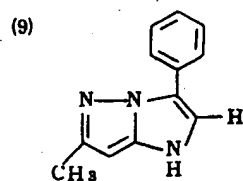
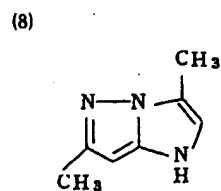
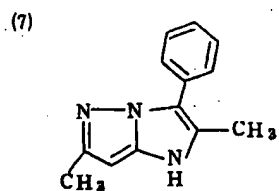
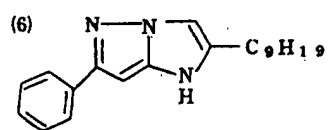
1, 2-ジヒドロノ-ビリジニル基、イミダゾ
 リル基、ピラゾリル基、3, 5-ジエチルノ-
 2, 4-トリアゾールノ-イル、5-または6-
 ブロモベンゾトリアゾールノ-イル、5-メ
 チルノ-1, 2, 3, 4-テトラアゾールノ-イル
 基、ベンズイミダゾリル基、[4-メトキシフ
 エニルアゾ基、4-ピバロイルアミノフエニルア
 ゾ基、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフエニ
 ルアゾ基等)イオウ原子で連結する基(例えば、
 フェニルチオ基、2-カルボキシフェニルチオ基、
 2-メトキシ-5-メオクチルフェニルチオ基、
 4-メタンスルホニルフェニルチオ基、4-オク
 タンスルホンアミドフェニルチオ基、ベンジルチ
 オ基、2-シアノエチルチオ基、5-フエニル-
 2, 3, 4, 5-テトラゾリルチオ基、2-ベン
 ゾチアゾリルチオ基、チオシアノ基、N, N-ジ
 エチルチオカルボニルチオ基、ドデシルオキシチ
 オカルボニルチオキ等)炭素原子で連結する基
 (例えば、トリフェニルメチル基、ヒドロキシメ
 チル基、



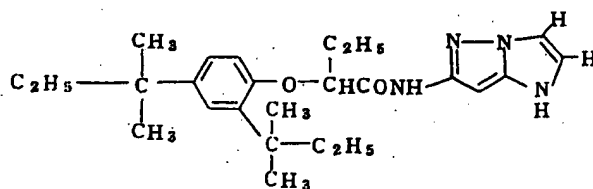
R_{10} , R_{11} は、水素原子、アルキル基、アリ
 ール基、ヘテロ環基を表わし、 R^1 , R^2 , R^3
 はすでに定義したと同じ意味を有する、等)を表
 わし、 R_2 と R_3 が互いに連結して形成される芳
 香環以外の環としてはシクロペンテン環、シクロ
 ヘキセン環、シクロヘプテン環がある。

本発明にかかる代表的なマゼンタカプラーの具
 体例を示すが、これらによつて限定されるものでは
 ない。

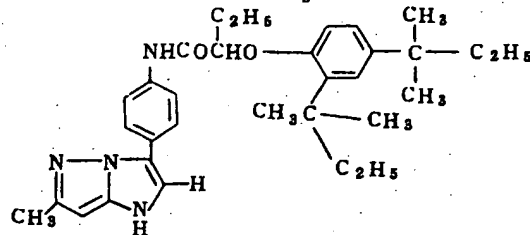




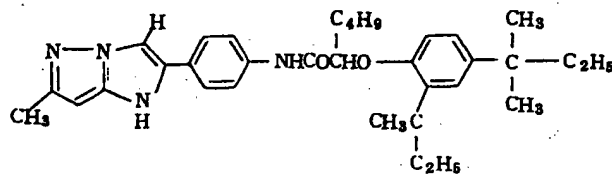
04



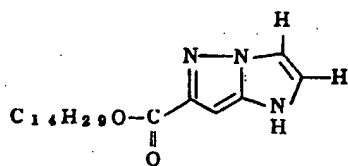
05



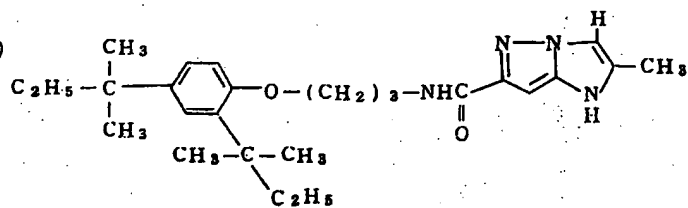
06



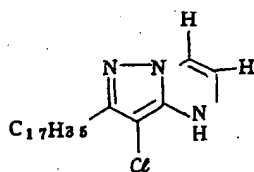
07



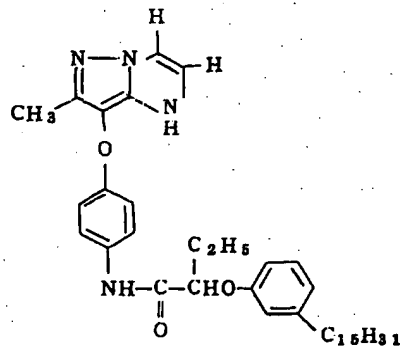
08



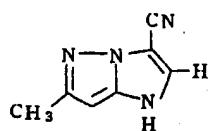
09



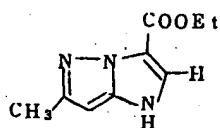
20



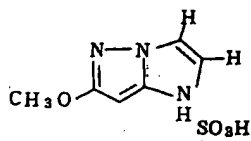
33



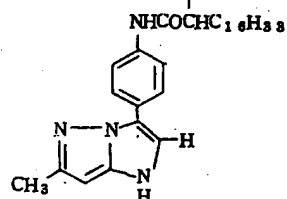
34



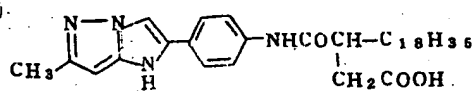
35



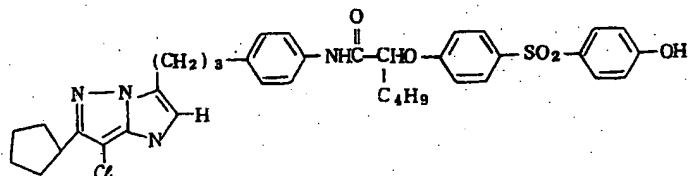
36



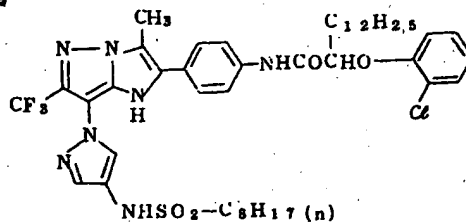
37



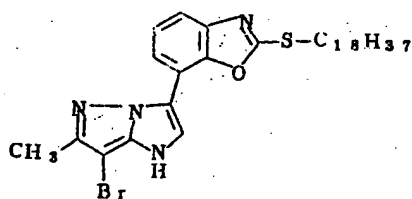
38



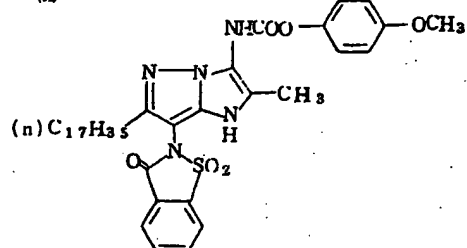
39



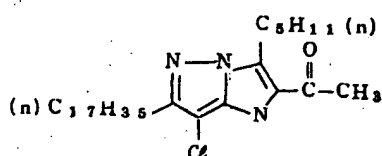
40



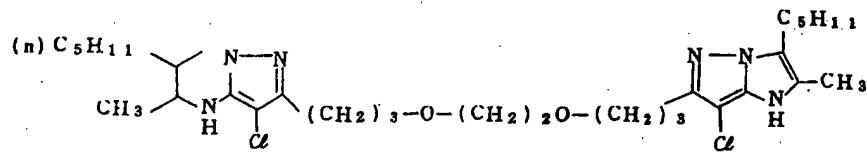
41



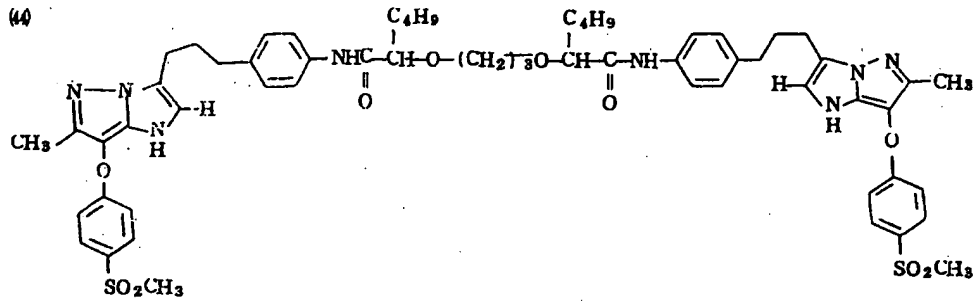
42



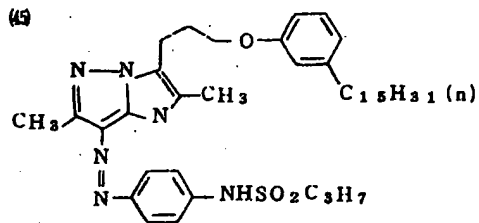
(43)



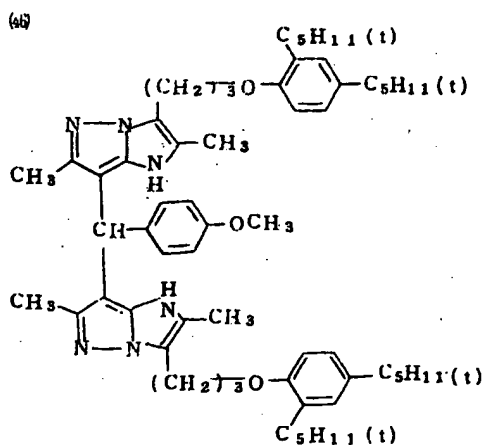
(44)



(45)

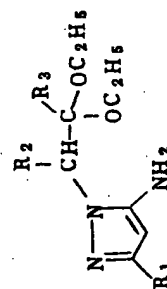


(46)

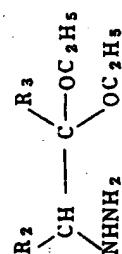


本発明のカブラーは一般的に下記に示す4つの方法で合成することができる。

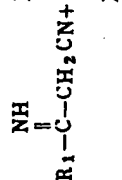
第1の方法はJ. Heterocyclic Chem. 10巻、411ページ(1973年)に記載されている式(I)の方法である。



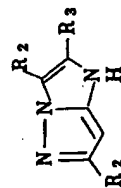
(V)



(IV)



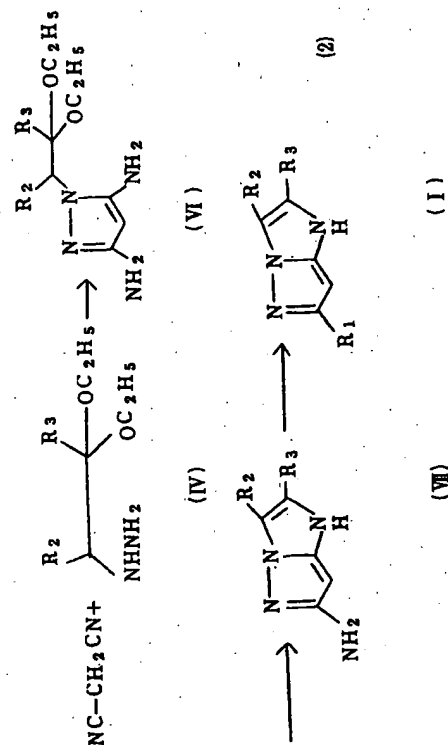
(III)



(I)

一般式(III)、(IV)で表わされる化合物は上記文献記載の方法で合成することができる。但し、 R_1 は水素原子、アリール基を表わし、 R_2 は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、シアノ基を表わし、 R_3 は水素原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基を表わす。

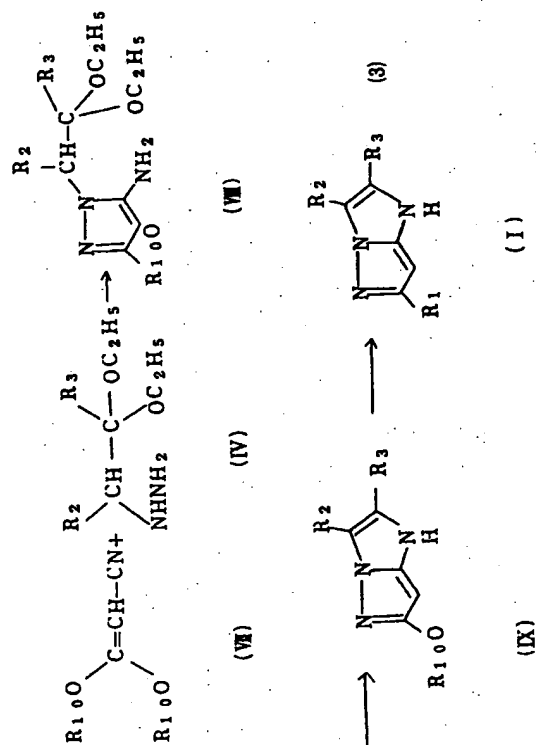
第2の方法は式(2)で表わされる方法である。



一般式(VII)を使用し、種々の置換基を合成することができる。

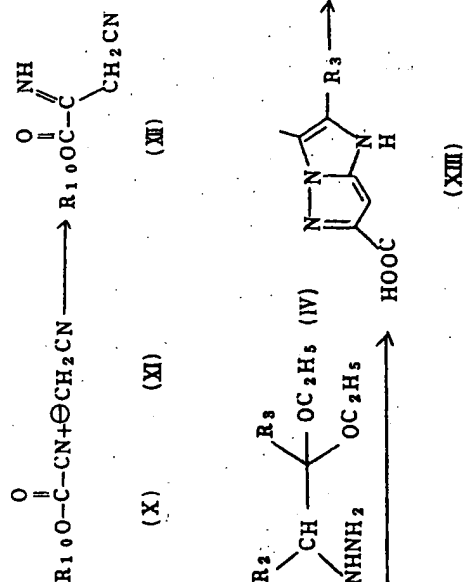
但し、 R_1 はアシルアミノ基、ホルホンアミド基、ウレイド基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基を表わし、 R_2 は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、シアノ基を表わし、 R_3 は水素原子、アルキル基、アリール基を表わす。

第3の方法は式(3)で表わされる方法である。



但し R_1 はアルキル基、アリール基を表わし、 R_2 はアルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基を表わし、 R_3 は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、シアノ基を表わし、 R_4 は水素原子、アルキル基、アリール基を表わす。

第4の方法は式(4)で表わされる方法である。



但し、 R_1 はカルボキシ基、カルバモイル基、アシル基、アミド基、アルコキシカルボニル基を表わし、 R_2 は水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、シアノ基を表わし、 R_3 は水素原子、アルキル基、アリール基を表わす。

これらの方法の応用により、本発明の請求範囲に含まれる他の化合物も合成することができる。

カップリング離脱基の一般的な導入法について
記す。

(1) 酸素原子を連結する方法

本発明の４当量母核カブラー、イミダゾ〔ノ、
２ーｂ〕ピラゾール型カブラーを実施例ノに示す
ような方法で色素を形成させ、それを酸触媒の存
在下で加水分解しケトン体とし、このケトン体を
ｐｄー炭素を触媒とする水素添加、Ｚｎー酢酸に
よる還元または水素化ホウ素ナトリウムによる還
元で、７ーヒドロキシイミダゾ〔ノ、２ーｂ〕
ピラゾールを合成することが出来る。これを各種
ハライドと反応させて目的とする酸素原子を連結
したカブラーが合成できる。（米国特許 3, 92

6, 631号、特開昭57-70817号参照)

(2) 窒素原子を連結する方法

置換原子を連結する方法には大きく分けて3つの方法がある。第1の方法は、米国特許3,419,379号に記載されているように適当なニトロソ化剤でカップリング活性位をニトロソ化し、それを適当な方法で還元（例えば、p-d-炭素等を触媒とする水素添加法、塩化第一スズ等を使用した化学還元法）し、7-アミノ-イミダゾ[1,2-b]ピラゾールとして各種ハライドと反応させ、主としてアミド化合物は合成できる。

第2の方法は、米国特許第3,725,067号に記載の方向、すなわち：適当なハロゲン化剤、例えば、塩化スルフリル、塩素ガス、臭素、N-クロロコハク酸イミド、N-ブromoコハク酸イミド等によつて7位をハロゲン化し、その後、特公昭56-45135号に記載の方法で塩素ヘテロ環を適当な塩基触媒、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム、ジアザビスクロ〔2,2,2〕オクタン、無水炭酸カリウム等の存在下で置換させ、

7位に窒素原子で連結したカブラーを合成することができる。酸素原子で連結した化合物のうち、7位にフェノキシ基を有する化合物もこの方法で合成することができる。

第3の方法は、6 π または10 π 電子系芳香族窒素ヘテロ環を7位に導入する場合に有効な方法で、特公昭57-36577号に記載されているように前記番2の方法で合成した7-ハロゲン体に対して2倍モル以上の6 π または10 π 電子系芳香族窒素ヘテロ環を添加し50 $^{\circ}$ ~150 $^{\circ}$ Cで無溶媒加熱するか、またはジメチルホルムアミド、スルホランまたはヘキサメチルホスホトリアミド等非プロトン性極性溶媒中、30 $^{\circ}$ ~150 $^{\circ}$ で加熱することによつて7位に窒素原子で連結した芳香族窒素ヘテロ環基を導入することができる。

(3) イオウ原子を連結する方法

芳香族メルカプトまたはヘテロ環メルカプト基が7位に置換したカブラーは米国特許3,227,554号に記載の方法、すなわちアリアルメルカプタン、ヘテロ環メルカプタンおよびその対応す

るジスルフィドをハロゲン化炭化水素系溶媒に溶解し、塩素または塩化スルフィルでスルフェニルクロリドとし非プロトン性溶媒中に溶解した4当量イミダゾ〔1,2-b〕ピラゾール系カブラーに添加し合成することが出来る。アルキルメルカプト基を7位に導入する方法としては米国特許4,264,723号記載の方法、すなわちカブラーのカップリング活性位置にメルカプト基を導入し、このメルカプト基にハライドを作用させる方法とS-(アルキルチオ)イソチオ尿素、塩酸塩(または臭素酸塩)によつて一工程で合成する方法とが有効である。

(4) 炭素原子を連結する方法

ジアリアルメタン系化合物を離脱するカブラーは特公昭52-34937に記載の方法、アルデヒドビス型カブラーは、特開昭51-105820、同53-129035、同54-48540に記載の方法で合成することができる。

合成例1(例示カブラー(1))

6-メチルイミダゾ〔1,2-b〕ピラゾール

ルの合成

無水のヒドラジン20mlとプロモアセトアルデヒド31gを100mlの無水エタノール中6時間加熱還流した、室温に戻した後減圧濃縮し、残渣にエーテルを加え更に濃い水酸化ナトリウム水溶液を加え攪拌した後、エーテル層を分離し、炭酸カリウムで乾燥、減圧濃縮し、14gの粗ヒドラジノアセトアルデヒドジエチルアセタールを得た。これを減圧蒸留して10g(42%)の純品を得た。

このアセタール6.0gとジアセトニトリル3.3gを無水エタノール中15時間加熱還流し、溶媒除去後減圧蒸留することにより、6.0gの1-(2,2-ジエトキシエチル)-5-アミノ-3-メチルピラゾール(A)を得た。収率71%。

この(A)をエタノール200ml、20%硫酸水溶液80ml中5時間加熱還流し、冷却後過剰の固体の炭酸ナトリウムを加え、ろ過し、溶媒を除去し、そして得られた残渣を再結晶して、1.4gの6-メチルイミダゾ〔1,2-b〕ピラゾール

ルを得た。収率41%。

融点 177-179 $^{\circ}$

質量分析 121(M⁺, b p)

元素分析値 C(%) H(%) N(%)

理論値 59.49 5.82 34.69

測定値 59.52 5.99 34.52

核磁気共鳴スペクトル(CDCl₃)

2.39(3H, S)、5.45(1H, S)、6.76(1H, d, J=2.3)、7.19(1H, d, J=2.3)

合成例2(例示カブラー(8))

3,6-ジメチルイミダゾ〔1,2-b〕ピラゾールの合成

プロピオンアルデヒドから既知の方法により得られた α -プロモプロピオンアルデヒドジエチルアセタールよりヒドラジノプロピオンアルデヒドジエチルアセタールを合成した。収率50%。

これから、3,6-ジメチルイミダゾ〔1,2-b〕ピラゾールは31%の収率で合成できた。方法は合成例1と同じである。

(融点) 202°C (分解、封管中)

質量分析 135 (M+, b p)

元素分析値 C (%) H (%) N (%)

理論値 62.20 6.71 31.09

測定値 62.15 6.66 30.98

核磁気共鳴スペクトル (DMSO-d₆)

2.37 (3H, d, J=1.8), 3.

45 (3H, S), 5.47 (1H, S),

6.71 (1H, br q, J=1.8)

合成例3 (例示カプラー(9))

6-メチル-3-フェニルイミダゾ[1,2-b]ピラゾールの合成

フェニルアセトアルデヒドから既知の方法により得られたフェニルプロモアセトアルデヒドジエチルアセタールよりヒドラジノフェニルアセトアルデヒドジエチルアセタールを66%の収率で合成した。これから6-メチル-3-フェニルイミダゾ[1,2-b]ピラゾールは上述の方法により40%の収率で合成できた。

(融点) 190°C (分解、封管中)

当である。

本発明において本発明のカプラーの他に用いることのできるカプラー類としては以下の如き色素形成カプラー、即ち、発色現像処理において芳香族ノ級アミン現像薬 (例えば、フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など) との酸化カップリングによつて発色しうる化合物を、例えばマゼンタカプラーとして、5-ピラゾロンカプラー、ピラゾロベンツイミダゾールカプラー、シアノアセチルマロンカプラー、開鎖アシルセトニトリルカプラー等があり、イエローカプラーとして、アシルアセトアミドカプラー (例えばベンゾイルアセトアニリド類、ピパロイルアセトアニリド類)、等があり、シアンカプラーとして、ナフトールカプラー、及びフェノールカプラー等がある。これらのカプラーは分子中にバラスト基とよばれる疎水基を有する非拡散性のもの、またはポリマー化されたものが望ましい。カプラーは、銀イオンに対し4当量性あるいは2当量性のどちらでもよい。又、色補正の効果をもつカラーダカ

質量分析 197 (M+, b p)

元素分析値 C (%) H (%) N (%)

理論値 73.07 5.62 21.30

測定値 73.15 5.58 21.21

核磁気共鳴スペクトル (CDCl₃)

2.46 (3H, S), 5.54 (1H,

S), 7.00 (1H, α, J=3.0),

7.28-7.50 (3H, m), 7.9

4-8.12 (2H, m)

合成例4

類似カプラー(2), (5), (9)の合成

これらはすべて、上記と類似の方法により合成することができた。

本発明のカプラーは感光材料へ添加してもよいし、発色現像浴に添加して用いてもよい。感光材料への添加量はハロゲン化銀1モル当り2×10⁻³モル~5×10⁻¹モル、好ましくは1×10⁻²~5×10⁻¹モルであり、発色現像薬に添加して用いるときは浴1000cc. 当り0.01~0.1モル、好ましくは0.01~0.05モルが適

ブラー、あるいは現像にともなつて現像抑制剤を放出するカプラー (いわゆるDIRカプラー) であつてもよい。

又、DIRカプラー以外にも、カップリング反応の生成物が無色であつて、現像抑制剤を放出する無色DIRカップリング化合物を含んでもよい。

上記カプラー等は、感光材料に求められる特性を満足するために同一層に二種以上を併用することとできるし、同一の化合物を異なつた2層以上に添加することも、もちろん差支えない。

カプラーをハロゲン化銀乳剤層に導入するには公知の方法、例えば米国特許2,322,027号に記載の方法などが用いられる。例えばフタル酸アルキルエステル (ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど)、リン酸エステル (ジフェニルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、トリクレシルフォスフェート、ジオクチルブチルフォスフェート)、クエン酸エステル (例えばアセチルクエン酸トリブチル)、安息香酸エ

ステル（例えば安息香酸オクチル）、脂肪族カルボン酸アミド（例えばジエチラウリルアミド）、脂肪酸エステル類（例えばジブトキシエチルサクシネート、ジエチルアセレート）、トリメシン酸エステル類（例えばトリメシン酸トリブチル）など、又は沸点約30℃ないし150℃の有機溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチルの如き低級アルキルアセテート、プロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、 β -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート等に溶解したのち、親水性コロイドに分散される。上記高沸点有機溶媒と低沸点有機溶媒とは混合して用いてもよい。

又、特公昭51-39853号、特開昭51-59943号に記載されている重合物による分散法も使用することができる。

カプラーがカルボン酸、スルホン酸の如き酸基を有する場合には、アルカリ性水溶液として親水性コロイド中に導入される。

使用する写真用カラー発色剤は、中間スケール

れている。

本発明を用いて作られる感光材料には、親水性コロイド層に紫外線吸収剤を含んでもよい。例えば、アリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物（例えば米国特許3,533,794号に記載のもの）、4-チアゾリドン化合物（例えば米国特許3,314,794号、同3,352,681号に記載のもの）、ベンゾフェノン化合物（例えば特開昭46-2784号に記載のもの）、ケイヒ酸エステル化合物（例えば米国特許3,705,805号、同3,707,375号に記載のもの）、ブタジエン化合物（例えば米国特許4,045,229号に記載のもの）、あるいは、ベンゾオキソドール化合物（例えば米国特許3,700,455号に記載のもの）を用いることができる。さらに、米国特許3,499,762号、特開昭54-48535号に記載のものも用いることができる。紫外線吸収性のカプラー（例えば α -ナフトール系のシアニン色素形成カプラー）や、紫外線吸収性のポリマーなどを用いてもよい。こ

画像をあたえるように選ぶと都合がよい。シアニン発色剤から形成されるシアニン染料の最大吸収帯は約600から720nmの間であり、マゼンタ発色剤から形成されるマゼンタ染料の最大吸収帯は約500から580nmの間であり、黄色発色剤から形成される黄色染料の最大吸収帯は約400から480nmの間であることが好ましい。

本発明を用いて作られる感光材料は、色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含有してもよく、その具体例は、米国特許2,360,290号、同2,336,327号、同2,403,721号、同2,418,613号、同2,675,314号、同2,701,197号、同2,704,713号、同2,728,659号、同2,732,300号、同2,735,765号、特開昭50-92988号、同50-92989号、同50-93928号、同50-110337号、同52-146235号、特公昭50-23813号等に記載さ

これらの紫外線吸収剤は特定の層に媒染されていてもよい。

本発明を用いて作られた感光材料には、親水性コロイド層にフィルター染料として、あるいはイラジエーション防止その他種々の目的で水溶性染料を含有していてもよい。このような染料には、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、ステリル染料、メロシアン染料、シアニン染料及びアゾ染料が包含される。なかでもオキソノール染料、ヘミオキソノール染料及びメロシアン染料が有用である。用い得る染料の具体例は、英国特許584,609号、同1,177,429号、特開昭48-85130号、同49-99620号、同49-114420号、同52-108,115号、米国特許2,274,782号、同2,533,472号、同2,956,879号、同3,148,187号、同3,177,078号、同3,247,127号、同3,340,887号、同3,575,704号、同3,653,905号、同3,718,472号、同4,071,

3/2号、同4、070、352号に記載されたものである。

本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類、その他によつて分光増感されてもよい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、オキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した後；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサドール核、ナフトオ

キサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核として、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2、4-ジオン核、チアゾリジン-2、4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核などの5~6員異節環核を適用することができる。

有用な増感色素としては例えば、ドイツ特許9,29,080号、米国特許2,231,658号、同2,493,748号、同2,503,776号、同2,519,001号、同2,912,329号、同3,656,959号、同3,672,897号、同3,694,217号、同4,025,349号、同4,046,572号、英国特許1,242,588号、特公昭44-14030号、同52-24844号に記載されたものを

挙げることが出来る。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、これらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許2,688,545号、同2,977,229号、同3,397,060号、同3,522,052号、同3,527,641号、同3,617,293号、同3,628,964号、同3,666,480号、同3,672,898号、同3,679,428号、同3,703,377号、同3,769,301号、同3,814,609号、同3,837,862号、同4,026,707号、英国特許1,344,281号、同1,507,803号、特公昭43-4936号、同53-12,375号、特開昭52-110,618号、同52-109,925号に記載されている。

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を實質的に吸収しない物質であつて、強色増感を示す物質を乳剤中に含

んでもよい。例えば、含窒素異節環基で置換されたアミノスチルベン化合物（たとえば米国特許2,933,390号、同3,635,721号に記載のもの）、芳香族有機酸ホルムアルデヒド縮合物（たとえば米国特許3,743,510号に記載のもの）、カドミウム塩、アザインデン化合物などを含んでもよい。米国特許3,615,613号、同3,615,641号、同3,617,295号、同3,635,721号に記載の組合せは特に有用である。

本発明の感光材料の写真処理には、公知の方法のいずれをも用いることができるし処理液には公知のものを用いることができる。又、処理温度は通常、18℃から50℃の間に選ばれるが、18℃より低い温度または50℃をこえる温度としてもよい。目的に応じ、銀画像を形成する現像処理（黑白写真処理）、或いは、色素像を形成すべき現像処理から成るカラー写真処理のいずれをも適用することが出来る。

カラー現像液は、一般に、発色現像主薬を含む

アルカリ性水溶液から成る。発色現像主薬は公知の一般芳香族アミン現像剤、例えばフェニレンジアミン類（例えば4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホアミドエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリンなど）を用いることができる。

この他L. F. A. Mason著Photographic Precessing Chemistry (Focal Press 刊、1966年)のP 226~229、米国特許2, 193, 015号、同2, 592, 364号、特開昭48-64933号などに記載のものを用いてもよい。

カラー現像液はその他、アルカリ金属の亜硫酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩、及びリン酸塩の如きpH

はコバルト(III)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、1, 3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸などのアミノポリカルボン酸類あるいはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の錯塩；過硫酸塩、過マンガン酸塩；ニトロソフェノールなどを用いることができる。これらのうちフェリシアン化カリ、エチレンジアミン四酢酸鉄(III)ナトリウム及びエチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウムは特に有用である。エチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩は独立の漂白液においても、一浴漂白定着液においても有用である。

漂白または漂白定着液には、米国特許3, 042, 520号、同3, 241, 966号、特公昭45-8506号、特公昭45-8836号などに記載の漂白促進剤、特開昭53-65732号に記載のチオール化合物の他、種々の添加剤を加えることもできる。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常水溶性銀塩（例えば硝酸銀）溶液と水溶性ハロゲ

緩衝剤、臭化物、沃化物、及び有機カブリ防止剤の如き現像抑制剤ないし、カブリ防止剤などを含むことができる。又必要に応じて、硬水軟化剤、ヒドロキシルアミンの如き保恒剤、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールの如き有機溶剤、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類の如き現像促進剤、色素形成カブラー、競争カブラー、ナトリウムボロンハイドライドの如きかぶらせ剤、ノーフエニル-3-ピラゾリドンの如き補助現像薬、粘性付与剤、米国特許4, 083, 723号に記載のポリカルボン酸系キレート剤、西独公開(OLS)2, 622, 950号に記載の酸化防止剤などを含んでもよい。

発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は、定着処理と同時に行われてもよいし、個別に行われてもよい。漂白剤としては、例えば鉄(III)、コバルト(III)、クロム(VI)、銅(II)などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロソ化合物等が用いられる。例えば、フェリシアン化合物、重クロム酸塩、鉄(III)また

ン塩（例えば臭化カリウム）溶液とをゼラチンの如き水溶性高分子溶液の存在下で混合してつくられる。このハロゲン化銀としては、塩化銀、臭化銀のほか、混合ハロゲン化銀、例えば塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀等を用いることができる。ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ（球状または球に近似の粒子の場合は、粒子直径、立方体粒子の場合は、稜長を粒子サイズとし、投影面積にもとづく平均で表す）は、2μ以下が好ましいが、特に好ましいのは0.4μ以下である。粒子サイズ分布は狭くても広くてもいずれてもよい。

これらのハロゲン化銀粒子の形は立方晶形、八面体、その混合晶形等どれでもよい。

又、別々に形成した2種以上のハロゲン化銀写真乳剤を混合してもよい。更に、ハロゲン化銀粒子の結晶構造は内部まで一様なものであつても、また内部と外部が異質の層状構造をしたものや、英国特許635, 841号、米国特許3, 622, 318号に記載されているような、いわゆるコンバージョン型のものであつてもよい。又、潜像を

主として表面に形成する型のもの、粒子内部に形成する内部潜像型のもののいずれでもよい。これらの写真乳剤はMees(ミース)著、"The Theory of Photo-graphic Process"(ザ・セオリー・オブ・フォトグラフィック・プロセス)、MacMillan社刊:P.Grafkides(ビー・グラフィデ)著、"Chimie Photographique"(シミー・フォトグラフィック)、Paul Montel社刊(1957年)等の成書にも記載され、一般に認められている。P. Glafkides 著Chimie et Physique Photographique(Paul Montel 社刊、1967年)G.F.Duffin著Photographic Emulsion Chemistry(The Focal Press刊、1966年)、V.L.Zelikman et al著Making and Coating Photographic Emulsion(The Focal Press刊、1964年)などに記載された方法を用いて調整することができる。即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれ

うモデル水洗法を用いてもよく、また多価アニオンより成る無機塩類、例えば硫酸ナトリウム、アニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー(例えばポリスチレンスルホン酸)、あるいはゼラチン誘導体(例えば脂肪族アシル化ゼラチン、芳香族アシル化ゼラチン、芳香族カルバモイル化ゼラチンなど)を利用した沈降法(フロキュレーション)を用いてもよい。可溶性塩類除去の過程は省略してもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、化学増感を行わない、いわゆる未後熟(Primitive)乳剤を用いることもできるが、通常は化学増感される。化学増感のためには、前記Glafkides またはZelikmanらの著書あるいはH.Frieser 編"Die Grundlagender Photographischen Prozesse mit Silber-halogeniden"(Akademische Verlagsgesellschaft、1968)に記載の方法を用いることができる。

本発明を用いて作られる感光材料の写真乳剤層または他の親水性コロイド層には塗布助剤、帯電

でもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては、片側混合法、同時混合法、それらの組合せなどのいずれを用いてもよい。

粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法(いわゆる逆混合法)を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成される液相中のpAgを一定に保つ方法、即ち、いわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。

この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

別々に形成した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀粒子形成又は物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、イリジウム塩又はその錯塩、ロジウム塩又はその錯塩、鉄塩又は鉄錯塩などを、共存させてもよい。

乳剤は沈降形成後あるいは物理熟成後に、通常可溶性塩類を除去されるが、そのための手段としては古くから知られたゼラチンをゲル化させて行

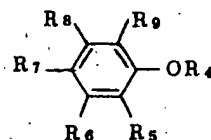
防止、スベリ性改良、乳化分散、接着防止及び写真特性改良(例えば、現像促進、硬調化、増感)等種々の目的で、種々の界面活性剤を含んでもよい。

例えばサポニン(ステロイド系)、アルキレンオキシサイド誘導体(例えばポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコール縮合物、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類又はポリエチレングリコールアルキルアリールエーテル類、ポリエチレングリコールエステル類、ポリエチレングリコールソルビタンエステル類、ポリアルキレングリコールアルキルアミン又はアミド類、シリコンのポリエチレンオキシサイド付加物類)、グリシドール誘導体(例えばアルケニルコハク酸ポリグリセリド、アルキルフェノールポリグリセリド)、多価アルコールの脂肪酸エステル類、糖のアルキルエステル類などの非イオン性界面活性剤;アルキルカルボン酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン

酸塩、アルキル硫酸エステル類、アルキルリン酸エステル類、N-アシル-N-アルキルタウリン類、スルホコハク酸エステル類、スルホアルキルポリオキシエチレンアルキルフエニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル類などのような、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等の酸性基を含むアニオン界面活性剤；アミノ酸類、アミノアルキルスルホン酸類、アミノアルキル硫酸又はリン酸エステル類、アルキルベタイン類、アミノオキシド類などの両性界面活性剤；アルキルアミン塩類、脂肪族あるいは芳香族第4級アンモニウム塩類、ビリジニウム、イミダゾリウムなどの複素環第4級アンモニウム塩類、及び脂肪族又は複素環を含むホスホニウム又はスルホニウム塩類などのカチオン界面活性剤を用いることができる。

本発明に用いられるマゼンタカプラーから形成されるマゼンタ色画像は下記一般式(II)で表わされる色像安定化剤と併用することによつて耐光堅牢性が向上する。

一般式(II)



但し、 R_4 は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わし、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 は各々水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシルアミノ基を表わし、 R_7 はアルキル基、ヒドロキシ基、アリール基、アルコキシ基を表わす。また R_4 と R_5 は互いに閉環し、5員または6員環を形成してもよく、その時の R_7 はヒドロキシ基、アルコキシ基を表わす。さらにまた R_4 と R_5 が閉環し、メチレンジオキサ環を形成してもよい。さらにまた R_7 と R_8 が閉環し、5員の炭化水素環を形成してもよく、その時の R_4 はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表わす。

これらの化合物は、米国特許3,935,016号、同3,982,944号、同4,254,

216号明細書、特開昭55-21,004号、同54-145,530号明細書、英国特許公開2,077,455号、同2,062,888号明細書、米国特許3,764,337号、同3,432,300号、同3,574,627号、同3,573,050号明細書、特開昭52-152225号、同53-20327号、同53-17,729号、同55-6321号明細書、英国特許1,347,556号、英国特許公開2,066,975号明細書、特開昭54-12,337号、同48-31,625号明細書、米国特許3,700,455号明細書に記載された化合物をも含む。

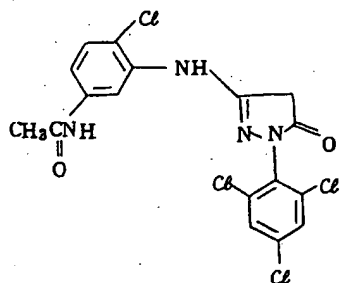
本発明の好ましい実施態様は本発明のカプラーを含んだハロゲン化銀カラー感光材料である。

実施例1

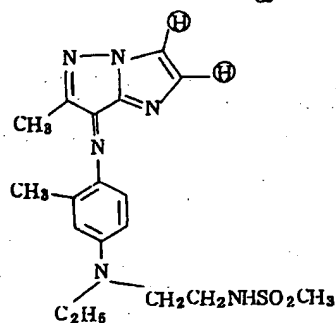
本発明のカプラー(1)、および下記化学構造式Aで表わされる比較カプラー、それぞれ1.1mmolを10mlのエタノールに溶解し、この中にカラー現像主薬である4-N-エチル-N-(2-メ

タンスルホンアミドエチル)アミノ-2-メチルアニリン/硫酸塩7.3mmol懸濁させ、次に無水炭酸ナトリウム12.9mmolを5mlの水に溶解した水溶液を添加し、室温で攪拌した。この混合液の中に、過硫酸カリウム2.4mmolを含む10mlの水溶液を徐々に滴下した。

室温で1時間良く攪拌した後50mlの酢酸エチルと30mlの水を加え抽出操作を行なった。酢酸エチル層を飽和食塩水でよく洗浄した後、溶媒を除去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトで分離した。溶離液はエチルエーテルで行なった。本発明のカプラー、1から得られたマゼンタ色素のNMRスペクトルは重アセトン(アセトン d_6)中、芳香族領域にカラー現像主薬部分の吸収のほかに $\delta 7.25$ ppm(1H, d, $J=1.2$ Hz)、 7.45 ppm(1H, d, $J=1.2$ Hz)の吸収が観測されることから下記化学構造式Bが確認された。



比較カプラー A



マゼンタ色素 B

○は前記 NMR
における化学シ
フトを示す水素
原子をあらわす。

シャープに切れており、カラー写真感光材料に使用した場合、色再現上有利である事が、さらにわかる。

実施例 2

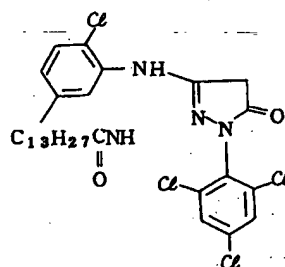
下記に示す比較カプラー C、1.3g にトリオクチルホスフェート / 5 ml、酢酸エチル / 5 ml を加えて溶解し、この溶液をジ-sec-ブチルナフタレンスルホン酸ナトリウムを含む 10% セラチン水溶液 100g に加え、ホモジナイザー乳化機を用いて攪拌乳化し、乳化物を得た。この乳化物を緑感性塩臭化銀乳剤 (Br 4.5 モル%、Cl 5.5 モル%) 300g (銀 / 3.5g 含有) と混合し、塗布用助剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、硬膜剤: 2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-8-トリアジンを加え三酢酸セルロース支持体上に塗布した。さらにこの層の上に保護層としてセラチン塗布液を塗布し (セラチン / g / m²) 乾燥し、フィルム A とした。

マゼンタ色素 B と比較カプラー A から形成されたマゼンタ色素の酢酸エチル中の可視吸収スペクトルを図 1 に示す。両者の吸収スペクトルの最高濃度を 1.0 に規格化して比較した。

図 1 からわかるように本発明のカプラーは 400 ~ 430 nm 付近の副吸収がなく、長波長側の裾がシャープに切れており、カラー写真感光材料に使用した場合に色再現上有利である事がわかる。

図 2 に本発明のカプラー (8), (9) を 4-N-エチル-N-(2-メタンスルホンアミドエチル) アミノ-2-メチルアニリンを使用して同一の方法で合成した、それぞれマゼンタ色素 C、マゼンタ D の酢酸エチル中の可視吸収スペクトルを示す。比較カプラー A から形成される色素とともに吸収スペクトルの最高濃度を 1.0 に規格化して比較した。

図 2 からわかるように本発明のカプラーは置換基の種類の変化によつて最大吸収波長の位置は変化させることが可能であり、その上、400 ~ 430 nm 付近の副吸収がなく、長波長側の裾が



比較カプラー C

一方、本発明のカプラー (2) を 5g、本発明のカプラー (5) を 8g、使用し、上記フィルム A と同じようにしてそれぞれフィルム B、フィルム C を作成した。

同様にして本発明のカプラー (9) を 8.2g 使用し、緑感性塩臭化銀乳剤 200g を用いた以外は上記フィルム A と同じようにしてフィルム D を作成した。

上記フィルム A ~ D を感光計で 1000 ルツクス / 秒で露光し、次の処理液で処理した。

現像液

ベンジルアルコール

1.5 ml

ジエチレントリアミン酢酸	5 g
KBr	0.4 g
Na ₂ SO ₃	5 g
Na ₂ CO ₃	30 g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2 g
4-アミノ-3-メチル-N- エチル-N-β-(メタンス ルホンアミド)エチルアニリ ン3/2H ₂ SO ₄ ·H ₂ O	4.5 g
水で 1000 mlにする	pH 10.1
漂白定着液	
チオ硫酸アンモニウム (70 wt %)	150 ml
Na ₂ SO ₃	5 g
Na[Fe(EDTA)]	40 g
EDTA	4 g
水で 1000 mlにする	pH 6.8

処理工程	温度	時間
現像液	33°	3分30秒
漂白定着液	33°	1分30秒
水洗	28~33°	3分

処理した後の色素像濃度をマクベス濃度計ステータスAAフィルターにて測定した。また色素像の分光吸収スペクトルをも測定した。色素像のフィルム上での吸収も実施例1と同様、副吸収がなく長波長側の裾の切れたものであつた。発色特性について下表に掲げる。

フィルム	カプラー	モル比 Ag/Cp	最大濃度	最大吸収波長	副吸収(420nm における吸収強度*)
A	比較カプラー (C)	6	2.62	535nm	0.137
B	本発明のカプラー(2)	6	2.71	530nm	0.041
C	(5)	6	2.60	526nm	0.052
D	(9)	4	3.10	526nm	0.053

* 最大吸収強度を1としたときの相対値

本発明のカプラーは、従来のγ-ピラゾン型カプラーに比べて十分な発色濃度を与え、化合物(9)で代表される二当量カプラーは少ない塗布銀量で高い発色濃度を与えることがわかる。

また420nm付近の副吸収が本発明のカプラーでは比較カプラーに比べて非常に低く、色再現の良いことを示している。

4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は、色素の吸収スペクトルを示す。

A…実施例1のカプラーAから生成する色素の吸収スペクトルである。

B…実施例1のカプラー(1)から生成する色素の吸収スペクトルである。

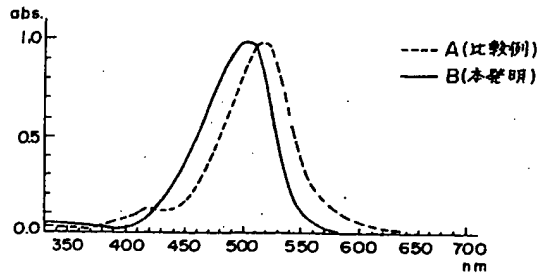
C…実施例1のカプラー(8)から生成する色素の吸収スペクトルである。

D…実施例1のカプラー(9)から生成する色素の吸収スペクトルである。

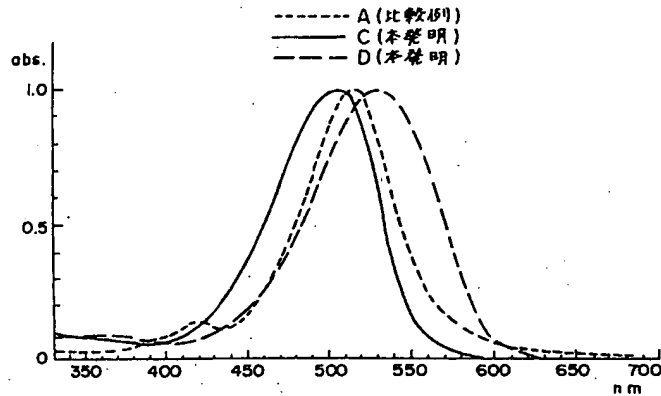
特許出願人 富士写真フィルム株式会社

図面の浄書(内容に変更なし)

第 1 図



第 2 図



手続補正書

昭和58年3月16日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

58-023434

昭和58年2月15日出願特許願(B)

2. 発明の名称

マゼンタ色画像形成方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名 称 (520) 富士写真フイルム株式会社

代表者 大 西 實

4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容

明細書第66頁を別紙と差し替える。

フイルム	カラー	モル比 Ag/Pd	最大濃度	最大吸収波長	420nm における吸収強度*
A	比較カラー (1)	6	2.62	535nm	0.137
B	本発明のカラー (2)	6	2.71	530nm	0.041
C	,	6	2.60	526nm	0.052
D	,	4	3.10	526nm	0.053

* 最大吸収強度を1としたときの相対値

手続補正書

昭和58年4月28日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和58年 特願 第23,434号
2. 発明の名称 マゼンタ色画像形成方法
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
 名 称 (520)富士写真フイルム株式会社
 代表者 大 西 實

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フイルム株式会社 東京本社
 電話 (406) 2537



アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、」を挿入する。

(5) 第5頁2行目の「イオウ原子」の後へ「炭素原子」を挿入する。

(6) 第6頁2行ないし5行目の「アルキル基(例えば……キシ)プロピル基等)」、を削除し、「アルキル基(炭素数1~32の直鎖、分岐鎖アルキル基、アラルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、で、これらは酸素原子、窒素原子、イオウ原子、カルボニル基で連続する置換基、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基、カルボキシ基、シアノ基、またはハロゲン原子で置換していてもよく、例えば、メチル基、プロピル基、イソブチル基、トリフルオロメチル基、トリデシル基、2-メタンスルホニルエチル基、3-(3-ペンタデシルフェノキシ)プロピル基、3-[4-(2-[4-(4-ヒドロキシフェニル)スルホニル]フェノキシ)]ドデカ

4. 補正の対象 明細書の「特許請求の範囲」の欄、「発明の詳細な説明」の欄および「図面の簡単な説明」の欄並びに図面

5. 補正の内容

I 明細書の「特許請求の範囲」の項の記載を別紙の通り補正する。

II 明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下記の通り補正する。

(1) 第4頁8行目の「探索」を「探索」と補正する。

(2) 第5頁2行目の後に、「但し、式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は水素原子または置換基を表わし、Xは水素原子またはカップリング離脱基を表わす。」を挿入する。

(3) 第5頁3行目の「但し、式中、」を「好ましくは」と補正する。

(4) 第5頁10行目の「またはアルコキシカルボニル基」の前へ「ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、

ンアミド)フェニル]プロピル基、2-エトキシトリデシル基、トリフルオロメチル基、シクロペンチル基、3-(2,4-ジフェノイルフェノキシ)プロピル基、等)」を挿入する。

(7) 第9頁5行目の「ニル基、等)」の後に「ヘテロ環オキシ基(例えば、ノーフエニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基、等)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基、等)カルバモイルオキシ基(例えば、アセチルアミノオキシ基、ベンゾイルアミノオキシ基、等)シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ基、ジブチルメチルシリルオキシ基、等)アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、等)、イミド基(例えば、N-スクシンイミド基、N-フタルイミド基、3-オクタデセニルスルシンイミド基、等)ヘテロ環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ基、2,4-ジフェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ基、2-ピリジルチオ基、等)スルフィニル基(例えば、ド

デカンスルフィニル基、3-ペンタデシルフェニル
スルフィニル基、3-フェノキシプロピルチオ
基、等)ホスホニル基(例えば、フェノキシホス
ホニル基、オクチルオキシホスホニル基、フェニ
ルホスホニル基、等)アリールオキシカルボニル
基(例えば、フェノキシカルボニル基、等)アシル
基(例えば、アセチル基、3-フェニルプロパ
ノイル基、ベンゾイル基、4-ドデシルオキシベ
ンゾイル基、等)」を挿入する。

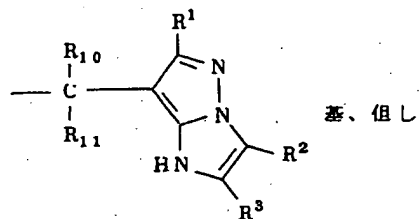
(8) 第9頁/7行目の「エテルテトラゾリルオ
キシ」を「エニルテトラゾリルオキシ」と補正す
る。

(9) 第10頁/4行ないし/5行目の「ベンズ
イミダゾリル基、」の後へ「4-メトキシフェニ
ルアゾ基、4-ピバロイルアミノフェニルアゾ基、
2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ
基、」を挿入する。

(10) 第11頁/2行目の「ゾチアゾリル基、」の
後へ「チオシアノ基、N,N-ジエチルチオカル
ボニルチオ基、ドデシルオキシチオカルボニルチ

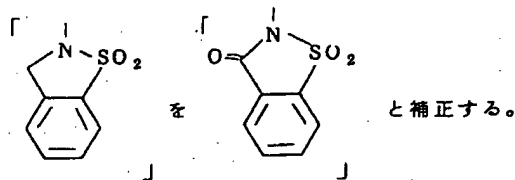
オ基、」を挿入する。

(11) 第11頁/2行目の「等)」と「を表わし」
の間に「、炭素原子で連結する基(例えば、トリ
フェニルメチル基、ヒドロキシメチル基、

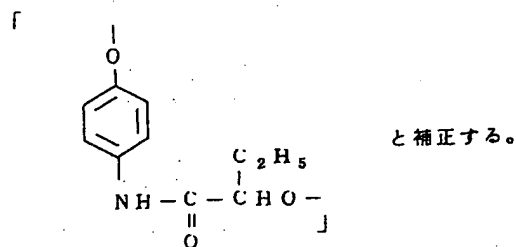
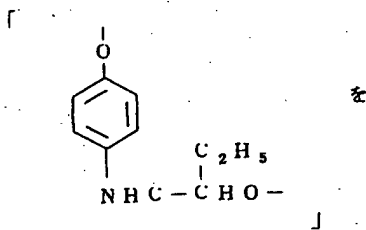


R_{10} , R_{11} は、水素原子、アルキル基、アリ
ール基、ヘテロ環基を表わし、 R^1 , R^2 , R^3
はすでに定義したと同じ意味を有する、等)」を
挿入する。

(12) 第19頁/1行目の



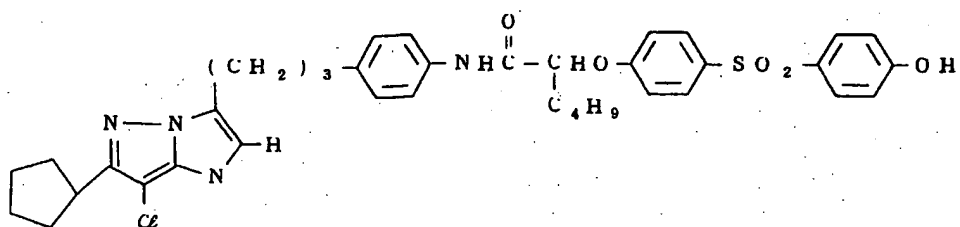
(13) 第17頁/3行目の



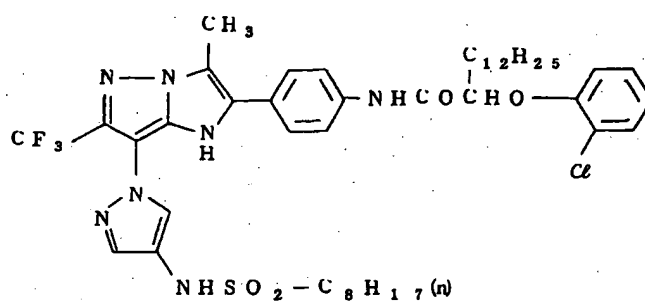
と補正する。

(14) 第 23 頁の化合物 37 の後に以下の化合物 39~40 を挿入する。

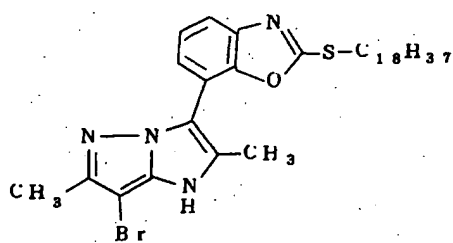
〔 39 〕



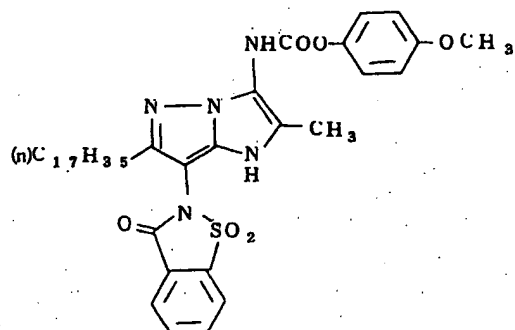
〔 39 〕

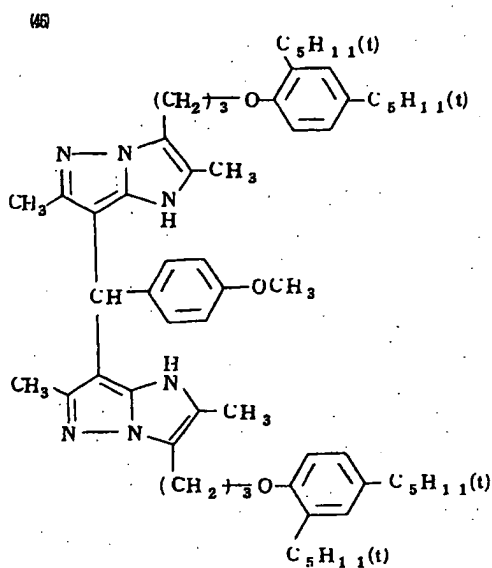


〔 40 〕

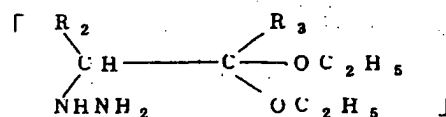
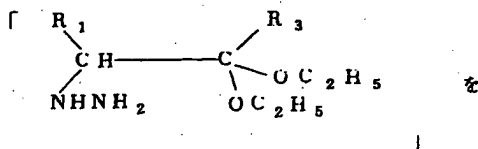


〔 41 〕





〔第 24 頁 2 行目の・



と補正する。

〔第 34 頁 13 行目と 14 行目の間に「(4) 炭素原子を連結する方法

ジアリールメタン系化合物を離脱するカプラーは特公昭 52-34937 に記載の方法、アルデヒドビス型カプラーは、特開昭 51-105820、同 53-129035、同 54-48540 に記載の方法で合成することができる。」を挿入する。

〔第 62 頁 8 行目と 9 行目の間に以下の文章を挿入する。

「図 2 に本発明のカプラー(8)、(9)を 4-N-エチル-N-(2-メタンスルホンアミドエチル)アミノ-2-メチルアニリンを使用して同一の方法で合成した、それぞれマゼンタ色素 C、マゼンタ D の酢酸エチル中の可視吸収スペクトルを示す。比較カプラー A から形成される色素とともに吸収

スペクトルの最高強度を 1.0 に規格化して比較した。

図 2 からわかるように本発明のカプラーは置換基の種類の変化によつて最大吸収波長の位置は変化させることが可能であり、その上、400~430 nm 付近の副吸収がなく、長波長側の裾がシャープに切れており、カラー写真感光材料に使用した場合、色再現上有利である事が、さらにわかる。」

■ 図面の簡単な説明の項を以下のように補正する 67 頁 12 行の次の行に以下を挿入する。

「C…実施例 1 のカプラー(8)から生成する色素の吸収スペクトルである。

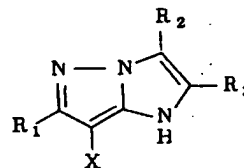
D…実施例 1 のカプラー(9)から生成する色素の吸収スペクトルである。」

IV 図面に第 2 図を加える。

別 紙

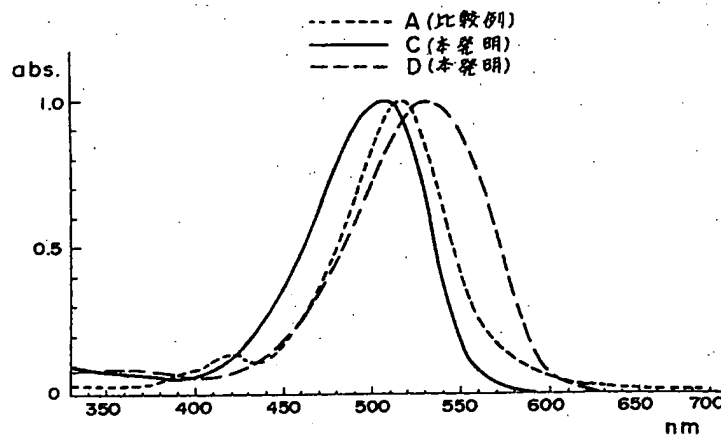
特許請求の範囲

(1) 下記一般式で示されるカプラーの存在下で、ハロゲン化銀感光材料を芳香族一級アミンを含む現像液で現像することを特徴とするマゼンタ色画像形成方法。



但し、式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 は水素原子または置換基を表わし、X は水素原子またはカップリング離脱基を表わす。

第 2 図



手続補正書(方式)

昭和58年 10月 29日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和58年特願第 23434号
2. 発明の名称 マゼンタ色面像形成方法
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
 名 称 (520)富士写真フイルム株式会社
 代表者 大 西 實



方式
審査

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フイルム株式会社 東京本社
 電話 (406) 2537



4. 補正命令の日付 昭和58年5月11日
5. 補正の対象 明細書の「図面の簡単な説明」の欄
6. 補正の内容 明細書の「図面の簡単な説明」の欄を別紙と差しかえる。

手続補正書

昭和59年 4月 11日

特許庁長官 殿

適

1. 事件の表示 昭和58年 特 願 第 23434号

2. 発明の名称 マゼンタ色画像形成方法

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

名 称(520)富士写真フイルム株式会社

代表者 大 西 寛



59.4.12

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号

富士写真フイルム株式会社 東京本社

電話 (406) 2537

方式

4. 図面の簡単な説明

第1図は色素の吸収スペクトルである。

A…実施例1のカプラーAから生成する色素の
吸収スペクトルである。

B…実施例1のカプラー(1)から生成する色素の
吸収スペクトルである。

4. 補正の対象 明細書及び図面

5. 補正の内容

別紙全文